⑩ 日本 国特許庁(JP)

① 特許出願公開

⑫ 公 開 特 許 公 報 (A) 平2-153811

®Int. Cl. 5

識別記号

庁内整理番号

每公開 平成2年(1990)6月13日

C 01 B 31/04 C 09 C

101 Z PBD

8821-4G 7038-4J

審査請求 未請求 請求項の数 5 (全13頁)

60発明の名称 熱膨張性黒鉛及びその製造方法

> ②特 頭 昭63-306802

後出 しゅうしゅう 願 昭63(1988)12月6日

何一発明 者 武 嗣 木 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内 @発明者 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内 坂 Ł 雄 @発 明 者 井 聡 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内 @発明 者 高 木 鉠 福島県いわき市小名浜字高山34番地 日本化成株式会社内 勿出 願 人 日本化成株式会社 福島県いわき市小名浜高山34番地 19代理人

弁理士 小松 秀岳 外2名

四月 約11 字件

1. 発明の名称

然影張性黒鉛及びその製造方法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 熱膨張性風鉛がアルカリ金属を含有しており、 該熱膨張性風鉛に含有される層間化合物を形成 している硫酸以外の硫酸根に対するアルカリ金 國のモル比が1以上であることを特徴とする熱 膨强性黑的。
- (2) アルカリ企與がNaまたはKであることを特 做とする上記請求項(i) 記載の熱膨强性黒鉛。
- (3) 川鉛を濃硫酸と酸化剂の混合物で処理した後、 反応した川斜を水で洗浄し、ついで乾燥させる 際、被洗浄物間形分に対する遊離硫酸の量が lmol/kg 以下となるまで洗浄した後、遊離硫酸 に対しアルカリ金属のモル比が2以上となるよ うにアルカリ金属化合物の水溶液で中和せしめ、 ついで乾燥することを特徴とする熱膨張性風鉛 の製造方法。
- (4) アルカリ金属が N a 、 K であることを特徴と

する上記請求項(3) 記載の熱膨張性風鉛の製造

- (5) アルカリ金属化合物が水酸化物、酸化物、炭 酸塩、有機酸塩から選ばれた1種またはそれ以 上のものであることを特徴とする上記請求項(3) または(4) 記載の熱膨張性風鉛の製造方法。
- 3. 発明の詳細な説明
- 【産業上の利用分野】

本免明は熱膨強性無鉛に関する。本免明の熱 応張性風粉はアルカリ金属によって p H が制御 されているので、経時安定性が高く、各種の用 途に有利に使用される。

[従来の技術]

熱膨張性無窮は、高温に加熱すると瞬時にし て元の体数の数10~数100 倍に膨張し、この影 扱した川鉛はプレスすることにより、パインダ ーを使わず可撓性に優れた黒鉛シートが得られ ることから、工業的に重要な素材として良く知 られている。

この熱影張性黒鉛は、通常、天然黒鉛、熱分

解黒鉛、キッシュ黒鉛などの黒鉛を、破厚な破酸と強い酸化剤との混合物で処理した後、水洗し、乾燥して得られるが、黒鉛の層間に存在する破酸の値に遊離破酸を含有するため酸性を望している。

この酸性性は、水洗工程を繰り、2000年代にはは、水洗工程を繰り、2000年代にははからことにより、2000年のからにはなり、2000年では2000年では、2000年では200

しかしながら、従来の方法で得られた熱膨張

性風粉は酸性が強いために、このものを水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時、これらのものの安定性を阻害したり、あるいはブラスチック製品に添加し、高温で加工する際に成型加工用の機械部品を腐血させたりするという問題があった。

この問題を解決する方法として、前記米国特許第3.574.844 には熱態强性 異 約を添加する前のラテックスにアンモニアを添加するか熱態恐性 異 紛を予めアンモニアと接触させてラテックスに添加する方法が記載されている。 しかしながら、この方法によってもエマルジョンやラテックスの不安定化の防止、発銷の防止には必ずしも十分でないばかりでなく、アンモニアで処理された熱態張性 異 始は空気中に放置された。

その理由として、アンモニアによる中和により生成するとみられる硫酸アンモニウムが、ブラスチック加工の数の温度条件下で分解するた

め、あるいは空気中でアンモニアを放出するために中和の効果が低減するために引き起される と考えられる。

[発明が解決しようとする課題] ・

本免明は、上記遊離の酸の含有量が少なく、かつ、経時的にその酸性度が変化することがなく水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時にそれらの安定性を阻害することのない熱膨張性風熱を提供しようとするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明は、熱膨張性風鉛中の遊離硫酸に対してアルカリ金属化合物を作用させ、鎮膨張性風鉛に含まれる遊離磁酸とアルカリ金属の量を割倒することにより、上記の課題を解決しようとするものである。 即ち本発明は、

(1) 熱能强性風鉛がアルカリ金属を含有しており、 該熱膨張性風鉛に含有される簡問化合物を形成 している硫酸以外の硫酸根に対するアルカリ金 属のモル比が1以上であることを特徴とする熱 忘强性风粉。

- (2) アルカリ金属がNaまたはKであることを特徴とする上記(1) 項記級の熱能選性場解。
- (3) 無針を過硫酸と酸化剂の混合物で処理した後、 反応した無熱を水で洗浄し、ついで乾燥させる 療、被洗浄物間形分に対する遊離硫酸の量が leol/kg 以下となるまで洗浄した後、遊離硫酸 に対しアルカリ金属のモル比が2以上となるようにアルカリ金属化合物の水溶液で中和せしめ、 ついで乾燥することを特徴とする熱膨强性無鉛 の製造方法。
- (4) アルカリ金属がNa、Kであることを特徴とする上記(3) 項記載の熱影張性黒鉛の製造方法。
- (5) アルカリ金属化合物が水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた 1 種またはそれ以上のものであることを特徴とする上記 (3) 項または (4) 項記載の熱膨磁性 黒鉛の製造方法を受旨とするものである。
- 【危明の具体的な構成】

熱膨張性風鉛は、広義には経々の方法でつく

られ、多様な組成物をあげることができるが、 本発明に於いては、天然風鉛、熱分解風鉛、キ ッシュ風的などの黒的を、濃厚な硫酸と強い酸 化剤との混合物で処理した後、水洗し、乾燥す ることにより熱膨磁性風粉を製造する。

この熱膨磁性風粉は、およそ500 で以上に急 強に加熱することにより C 軸方向に数 10~数 100 倍に膨張する性質を有するものである。

本発明の熱膨張性風鉛の、原料風鉛、酸処理 方法には特に制限はないが、その特性としては、 1000℃で10秒間、急激に加熱するときの影弧度 が50~250sl/grであることが望ましい。

このような熱影器性異数は、例えば、98%海 破験と80%過酸化水塩水の混合物中におよそ20 ~100 メッシュに紛砕された無鉛を、45℃以下 で10分~30分接触させ、ついで反応生成物を水 洗し、 趙別してから乾燥を行うことにより製造 されるが、このようにして得られた熱膨强性風 鉛には、黒鉛層間化合物として黒鉛層の内部に 取り込まれた成酸と固体表面に付着している少

起こすものと考えられる。 本発明でいう「遊離破験」とは、層間化合物 を形成している路段以外の付着硫酸のことであ

量の遊離破骸が存在する。そしてこの少量の遊

雄硫酸が酸性を呈し、前記のような問題を引き

り、この遊離碗酸は熱膨張性風鉛を水に分散さ せた状態で10分間程度保持した後にアルカリ海 定によって測定される。アルカリ満定に歌して は、1~5%濃度程度に到裂すると適定操作を 行いあい。

本允明の熱膨張性風鉛は、そこに含有される 層間化合物を形成している硫酸以外の硫酸根に 対してアルカリ企画の量がモル比で!以上であ ることが必要であり、彼威酸根の量及びアルカ り企園量の測定方法は次のようにして行われる。

即ち、熱膨吸性黒鉛igr を100ml のメスフラ スコに採り50mlの脱イオン水を加え、10分間振 とうした後、脱イオン水により100ml にメスア ップし、雑紙で雑過する。雑被の一部を取り、

塩化バリウムの水溶液を加えて硫酸バリウムを 生成させ、吸光光度計により比濁分析を行って 遊離硫酸量を測定する。一方、遮液の一部に塩 般を加えて常法に従い原子吸光分析によってア ルカリ金属量を測定する。

本発明の熱膨張性無鉛は、原料無鉛と酸化剤 を含んだ破骸との反応生成物を洗浄する際、被 洗浄物間形分に対する遊離酸の量が1mol/kg 以 下となるまで洗浄した後、固形分を進別し、ア ルカリ金属化合物の水溶液と接触せしめ、つい で過剰の水分を除去した後乾燥するか、あるは 物間形分に対し遊離酸の量1mol/kg 以下となる まで洗浄した後、建別して得られる湿甜状態の ケーキをアルカリ金属化合物の水溶液と混合し てから再び練別し、ついで乾燥することにより 製造される。

乾燥は、気流乾燥器を用いるのが好適であり、 乾燥の程度としては水分が1 %前後になるまで 行うのが、種々の用途に適用しやすいため望ま しい。

洗浄を被洗浄園形分に対し遊離酸の量が lool/kg 以下となるまで洗浄を行わずにアルカ リ金属化合物の水溶液と接触させると、原料原 剣に含有されている各種元素が、風鉛の酸処理 により酸処理液中に溶出し、アルカリ金属化合 物の水溶液との接触により水酸化物になるなど の反応が起こり、除去しにくい不能物として熱 膨張性風鉛に含有されることになり、熱膨强性 **糾鉛の特性を低下させるばかりでなく、生成し** た水酸化物が濾過工程で適材の目指まりを引き 起こし、雄過性が頼めて悪くなるので好ましく ない。

被洗净間形分の遊離酸量の測定は、水洗工程 または逍過工程から湿潤状態のケーキを採取し、 吸引超過により脱水した後、その5gr を熱風質 現式乾燥器中で105 ℃において2時間保持、乾 燥した後、デシケーター中で冷却してからN/2 ~N/10のアルカリ水溶液で滴定することによっ

本発明で使用されるアルカリ金属化合物は、

Na. Kの水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた 1 種またはそれ以上の組合せである。

・本発明の熱脳器性風粉は、熱脳器性風粉に含 まれる遊離硫酸とアルカリ金属化合物との反応 により形成される塩を含有しているが、一部は 中和に使用した過剰の水酸化物、あるいは炭酸 塩などの形でアルカリ企属を含有していても良 い。脳間化合物を形成している斑駁以外の硫酸 根に対するアルカリ金属のモル比が1米満では 温鉛中に残存する遊離破験により熱膨張性温鉛 の酸性度の改善が不十分となり、これを水性エ マルジョン等に添加したときの設エマルジョン の安定性を維持できない。即ち本発明の熱膨張 性風鉛は、熱膨張性風鉛の1重量%濃度の水分 散波が4.5 以上であることが望ましい。例えば 遊雄硫酸をアルカリ金属塩水溶液で処理する際、 遊雄酸酸に対するアルカリ金銭のモル比が2の 場合、反応系の液のpHは挺ねpH7となるが、 乾燥後の熱膨强性黒鉛の1重量%濃度の水分散

被の p H は 4.5 程度となる。 埃熱膨吸性風鉛の p H が 4.5 より低い場合、水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時、これらのものの安定性阻害を改善する効果が低く、所包の効果が十分期待できない。

尚、 p H の上限は特にないが、例えば p H が 12を超えるような場合は、追測なアルカリ金属を含むことになるので、過常 p H 値として 4.5 ~11が 針ましい範囲である。

本免明の熱能選性規約の1面量%適度の水分散液のpHは、制定すべき熱能選性規約igrを
99grの脱イオン水に投入し、10分間復作した後、
pH電極により制定される。尚、この測定に際して使用される脱イオン水はそれ自体のpHが
5.5~7.0 の範囲になければならない。

本発明の熟膨級性風鉛は、熱膨温させた後、 従来公知の工業材料として用いられることはい うまでもないが、難燃化剤としても有用であり、 特に、ポリアクル酸、ポリ塩化ビニル等の合成 切脂エマルジョンに添加したとき、そのエマル

ジョンの安定性、を扱うようなことがない。 更に、設備等の解絶を起こしにくいという利点 を有するものである。

[実施例]

以下本発明を実施例等により更に詳細に説明 するが、本発明はその要旨を超えない限り、以 下の実施例に限定されるものではない。

尚、実施例中の「部」はすべて賃量部である。 実施例 1 ~ 4

(熱膨張性黒鉛の製造)

固定放出分90%、灰分8%であるカナダ盛出の天然境片状型的(位度:38メッシュ~80メッシュ)400 部を98%硫酸1500部、80%過酸化水水水20部の混合液に加えて、30~35度で15分間反応させた。ついで反応物に1500部の30%硫酸・を加えて希似した後、ガラス繊維遮紙(GA100)を用いてヌッチェで吸引遮過し残さをとりだした。この濾過残さの50部づつを4回に分け採り、それぞれを下記第1要に示す量の水中に投入し、30秒間かを促せ洗浄した後、消び吸引速過によ

り残さを分離した。 4 種類の残さの各々から、 5gr をとり、これらを熱風循環乾燥器で105 ℃、 2 時間乾燥したものについてアルカリ滴定しそ れぞれの遊離硫酸の含有量を測定した。

さらに上記の水洗後吸引逃過した4種類の総過級さの残部各40部を乾燥処理を施さずじい、これに100 部の水と上記熱能強性風動の固形分中の遊離破破の量を算出し、この遊離破破に対すの遊離破破の量を算出した2 以上となるのかないが 2 以上となるのでに N/5 水酸化 ブラス繊維 継い、 で 100 と 明 105 での 熱展循環式乾燥器中で約90分乾燥し、4 種類の熱能發性無鉛を存た。

また、このようにして作られた熱影役性黒鉛について、別途、その1gr を100ml のメスフラスコに採り、50mlの脱イオン水を加えて、10分間役とうした後、脱イオン水により100ml にメスアップしたNo.131遮抵で遮泊し、遮液の一部

を取り、塩化バリウムの水溶液を加えて硫酸バリウムを生成させ、吸光光度計により比濁分析を行なって、遊離硫酸量を測定した。また、維液の別の一部には塩酸を加えて常法に従い原子吸光分析によってアルカリ金属量を測定した。

水及び水酸化アルカリ水溶液の量、遊離酸酸の制定値、中和に用いたアルカリ金属水酸化物の種類、中和時遊離碳酸とアルカリ金属とのモル比、中和後の認過性、並びに得られた熱能退性無勤の硫酸根含量、アルカリ金属含量及びそのモル比を、まとめて第1岁に示した。

また、ここで称た熱膨强性風鉛の1 置量%水分散液のp H 及びここで得た熱膨張性風鉛 50gr を直径20cm、深さ4cm のシャレー中に入れて室 温で開放下で1 週間保存した後のp H の測定値 を併せて第1 妻に示す。

(水性強料に対する添加は験)

実施例1~4で得た熱膨張性黒鉛を、市販の水性アクリル系塗料の関形分に対して40%部加し、窒温でホモミキサーを用いて高速復拝を行

実施例1~4で得た熱膨級性無紙各3gr、水の.5grを良く複拌して直径70mm、容益100mlの18-8ステンレスカップに入れその上部にステンレス裂金額で作裂した支持台を起き、その支持台上に中×長さ×厚さ = 25mm×50mm×1.5mm のテストピースを載せ、きらにステンレスカップの上端を市阪の家庭用ラップフィルムで買い100 でに保たれたオーブン中に72時間保持した。なお、熱膨張性無鉛と支持台との間隔は約15mm、テストピースの上面とラップフィルムとの間隔は20mmとし、熱膨張性無鉛とテストピースとは直接接触しない状態においた。

12時間後のテストピースの下面(熱膨强性無 始との対向前)を目視観察し、試験結果は、+ +、+、±、-の4段階で表し、第3表に示し た。評価の基準は次のとおりである。また試験 は3回行った。

企図面がは験別とほぼ同等のもの … — 企図面に数例の点状の解触、絹の見られるも 。… ± い均一なスラリーを得た。配合処方は第2に 示した。

このものを室温に放置して経時変化を調べた。 室温で 3 日間放置し、そのときの状態を次の 2 段階で表した。

- 1)スラリーをガラス棒で手動設作により撹拌 したときの粘度、分散性が、試験開始時とほぼ同等のもの…安定
- 2)スラリーが、ゲル状を呈しているもの…ゲル 化また、ゲル化しているものについては、ゲ ル化に至るまでのおよそ時間を示した。

この試験結果を第2表に示した。

第2 表に示されるように、本免明の熱膨強性以 約はアクリル系独特に添加しても安定性を扱わないことが認められる。

(企展面に対する腐蝕性試験)

実施例 1 ~ 4 で得た熟膨張性風鉛を用いて、 100 で、72時間に於ける軟質数テストピースに よる腐蝕性試験を実施した。

試験方法は次の通りである。

金属面のほぼ5 ~20%に、腐蝕の認められる もの … +

金属面のほぼ全面に腐蝕、錆の退められるもの … + +

比较例1~3

〈熱膨張性風鉛の製造〉

火施例 1 ~ 4 と同様にして黒鉛を処理して、中和を行わない例(比較例 1)、アルカリ金属の代わりにアンモニアを用いて中和した例(比較例 2) 及び遊離酸の量が 1 mol/kg をこえた例(比較例 3) について結果を第 1 表にまとめて示した。

〈水性飽料に対する添加試験〉

比較例1~2で併た熱膨级性温齢を用いて、 実施例1~4と同様に試験を行った。また、ブランクテストとして熱膨级性温熱を添加しない で試験を行った。結果を第2表にまとめて示し

〈企図面に対する腐蝕性試験〉

比較例1~2で得た熱膨張性黒鉛を用いて、

ストとして熱膨張性無鉛を添加しない ストを行った。粒果を抑る炎にまとめて示

第1表 AE基性無動の配法条件及び製品の性状

		XEED 1	米施例2	米施例2 米施例3	女服例4	154201	发形的4 比较例1 比较例2	HEREM 3
	* (B)	909	909	82	099	809	009	8
2 /	木棚化アルカリ末治道	S	8	917	81	:	921	830
9 2		0.21	0.23	0.85	0.22	0.22	0.13	=
4 4	遊離氏像: アルカリ会域 (モル比)	1:2.0	1:1:	1:3.9	1:4.0	:	1:4.2	1:4.2
ŧ	アルカリの経典	103	How	NaOH	EOH	;	77627	9
-	中和後の政治性	198	ži6) III	BH	BH	ŧ	¥.
2 (· 医数据的 (X)	0.29	0.29	1.18	0.31	i	;	==
8 6	アルカリ金属含量(5)	0.075	9.11	0.67	0.43	:	:	3:
3 1	(配位用: アルカリ金属 (モル比)	Ξ:	1:1.1	1:3.2	13.4	:	i	6.4:
# #	名を直接の対	÷	-5	6.2	3	3.2	7.2	=
<u> </u>	この説は扱りを	\$:	7	6.2	8.2	1.2	9.0	=

注)*1.無応張性別的の同形分1kg に対する函数保健のモル社 は NSアンモニア水を使用

第2巻 水性型料の安定性試験結果

	WEW1.	光旋例2	火炬的3	実施例3 実施例4	IL 18 84 1	比较例2	7311
新年1年	2028	202	\$20.58	202	2802	202	20.02
大学研究的	1	3	Ħ	195 195	995	3	;
安定性	安定	安定	斑	安定	ゲル化(日報)	ゲル化(日後)	安定
2020	20.22	2028	20組	\$302	2002	2028	2023
外证股在用的	2.7题	2.165	2.7年	2.768	2.166	2.765	;
安定性	致	安定	安定	充定	ケル化(1時間後) ケル化(3	7.A.(L(3	

間後) 安定 脚注) #1: アクリル系水柱ニス燃料、アトム化学性料機製 「アトムス水柱ニス、クリア地・1」 脳移分37% P.H.-6.7 #2: アクリル系水柱ニス燃料、脚アウヒベン製 「水柱ニス」クリアタイプ 田砂分34% P.H.-6.3

第3表 金属面の腐蝕性

				Contract of the last			
	英麗例 1	実施例1 実施例2 実施例3 実施例4 比較例1 比較例2 プランク	実施例3	実施例 (1£48.94.1	LECTI 2	7572
兵権の程度 14.1		1	1	1	‡	+	١
14.2	#	ı	ŧ	i	+	+ ,	ı
A	1	ı	1	I.	‡	+	i
- + ++ (25)(25)(27)	'	1	ı	ı	‡	+	1

特開平2-153811(フ)

[発明の効果]

以上说明したように、本意明によって得られる熱形態性無針はアルカリ金属によって p H がほぼ 4.5 以上に制御されているので、その経時変化が少なく、水性ペイントなど酸性物質により安定性を扱われやすい製品に直接添加できるという効用がある。

更に、ポリオレフィン等の成型加工時に加工 致偏の腐蝕を引き起こしにくいことから有利に 使用できる。

> 特許出願人 日本化成株式会社 代理人 弁理士 小 松 秀 岳 代理人 弁理士 旭 宏 代理人 弁理士 加 々 美 紀 雄

手統補正著(館)

平成1年1月24日

特許庁長官 吉田文 敬 殿

- 1.事件の表示 昭和63年特許顧第306802号
- 発明の名称 熱膨張性黒鉛及びその製造方法

3. 補正をする者 事件との関係 特許出顧人

名 称 日本化成株式会社

4.代 璂 人 住 所

氏 名

住 所

氏 名

〒 107 (電話586-8854) 東京都港区赤坂4丁目13番5号

泉水和和120か数4 1 日 1 赤坂オフィスハイツ (7899) 弁理士 小 私

住所 间 彦

(8929) 弁理士 旭

回 所 (9470) 弁理士 加々美 紀 緯

於 我



5. 補正の対象 明細書全文

6. 補正の内容 別紙のとおり



明 細 普

1. 発明の名称

無影張性黒鉛及びその製造方法

- 2. 特許請求の範囲
- (1) 無影張性黒鉛がアルカリ金属を含有しており、 接無影張性黒鉛に含有される層間化合物を形成 している破験以外の破飲根に対するアルカリ金 風のモル比が1以上であることを特徴とする熱 膨低性黒鉛。
- (2) アルカリ金属がNaまたはKであることを特徴とする上記請求項(1) 記載の熱膨張性異鉛。
- (3) 黒鉛を造成酸と酸化剂の社合物で処理した後、 反応した黒鉛を水で洗浄し、ついで乾燥させる 敷、被洗浄物圏形分に対する遊離硫酸の量が imol/kg 以下となるまで洗浄した後、遊離硫酸 に対しアルカリ金属のモル比が2以上となるよ っにアルカリ金属化合物の水溶液で中和せしめ、 ついで乾燥することを特徴とする熱影弧性黒鉛 の製造方法。
- (4) アルカリ金属がNa、Kであることを特徴と

する上記請求項(3) 記載の無膨張性風鉛の製造 方法。

- (5) アルカリ金属化合物が水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた1種またはそれ以上のものであることを特徴とする上記請求項(3)または(4) 記載の熱膨張性風鉛の製造方法。
- 3. 発明の詳細な説明
- 【産業上の利用分野】

本発明は熱能退性風鉛に関する。本発明の熱 膨張性風鉛はアルカリ金属によってp H が割御 されているので、経時安定性が高く、各種の用 途に存利に使用される。

[従来の技術]

熱膨張性黒鉛は、高温に加熱すると瞬時にして元の体積の数10~数100 倍に膨張し、この膨張した黒鉛はプレスすることにより、パインダーを使わず可撓性に優れた黒鉛シートが得られることから、工業的に重要な素材として良く知られている。

この無影張性黒鉛は、通常、天然黒鉛、熱分

解思幻、キッシュ思約などの思幻を、過厚な破 酸と強い酸化剤との混合物で処理した後、水洗 し、乾燥して得られるが、風鉛の層間に存在す る破酸の他に辺離破酸を含有するため酸性を見 している。

しかしながら、従来の方法で得られた熱膨張

性無約は酸性が強いために、このものを水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時、これらのものの安定性を阻害したり、あるいはブラスチック製品に添加し、高温で加工する際に成型加工用の機械部品を腐蝕させたりするという問題があった。

この問題を解決する方法として、前記米国特許第3.574.844 には熱影器性無知をあるか別にするのうテックスにアンモニアを添加するのか思いないとことを触さて、しかったはないの方法によってはないのの方法によっては、死銷の方法によっては、死銷のアンにはです。し、十分でないばかりでなく、中にはででしま、経時的にその酸性度が増す傾向があった。

その理由として、アンモニアによる中和により生成するとみられる硫酸アンモニウムが、ブラスチック加工の際の温度条件下で分解するため、あるいは空気中でアンモニアを放出するた

めに中和の効果が低減するために引き起される と考えられる。

[発明が解決しようとする課題]

本発明は、上記遊離破験の含有量が少なく、かつ、経時的にその酸性度が変化することがなく水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時にそれらの安定性を阻害することのない熱膨退性無鉛を提供しようとするものである。

[課題を解決するための手段]

本発明は、無影恐性風鉛中の遊離破骸に対してアルカリ金属化合物を作用させ、 接無影優性 風鉛に含まれる遊離破骸とアルカリ金属の量を制御することにより、上記の課題を解決しようとするものである。即ち本発明は、

(1) 無影張性無鉛がアルカリ金属を含有しており、 遊無影張性無鉛に含有される層間化合物を形成 している確設以外の破酸根に対するアルカリ金 属のモル比が1以上であることを特徴とする熱 影張性無鉛。

- (2) アルカリ企風がNaまたはKであることを特徴とする上記(1) 項記載の熱影張性風粉。
- (3) 風船を湿硫酸と酸化剤の混合物で処理した後、反応した風船を水で洗浄し、ついで乾燥させる際、被洗浄物間形分に対する遊離硫酸の量が1mol/kg 以下となるまで洗浄した後、避離硫酸に対しアルカリ金属のモル比が2以上となるようにアルカリ金属化合物の水溶液で中和せしめ、ついで乾燥することを特徴とする熱膨張性風鉛の製造方法。
- (4) アルカリ金属がNa、Kであることを特徴と する上記(3) 項記載の熱影張性黒鉛の製造方法。
- (5) アルカリ金属化合物が水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸塩から選ばれた1種またはそれ以上のものであることを特徴とする上紀(3) 項または(4) 項記載の熱膨張性風鉛の製造方法を製旨とするものである。

[堯明の具体的な構成]

熱膨張性風鉛は、広義には種々の方法でつく られ、多種な組成物をあげることができるが、 水宛明に於いては、天然風船、熱分解風船、キッシュ風船などの風船を、濃厚な路酸と強い酸 化剤との混合物で処理した後、水洗し、乾燥することにより熱膨張性風船を製造する。

この無影張性無鉛は、およそ500 で以上に急激に加熱することにより C 軸方向に敗10~ 数100 倍に影響する性質を有するものである。

本発明の無能吸性無鉛の、原料無鉛、酸処理 方法には特に制限はないが、その特性としては、 1000でで10秒間、急激に加熱するときの影張度 が50~250ml/grであることが望ましい。

このような然能恐性無約は、例えば、98%。 酸酸と80%過酸化水素水の混合物中におよそ20 ~100 メッシュに粉砕された無鉛を、45℃下で10分~30分核性させ、ついで反応生成物を水 洗し、漁別してから乾燥を行うことにより製造 されるが、このようにして供られた熱能吸出 されるが、このようにして供られた熱能吸出 がには、風船層間化合物として風船層の内部の 取り込まれた硫酸と固体表面に付替しているが 取り込まれた硫酸と固体表面に付替して少量の 遊離破酸が存在する。そしてこの少量の

生成させ、吸光光度計により比濁分析を行って 硫酸根の量を削定する。一方、建被の一部に塩 酸を加えて常法に従い原子吸光分析によってア ルカリ金属量を測定する。

乾燥は、気流乾燥器を用いるのが好適であり、 乾燥の程度としては水分が! 光前後になるまで 行うのが、程々の用途に適用しやすいため望ま しい。

洗浄を被洗浄固形分に対し遊離酸の量が

難碗酸が酸性を量し、前紀のような問題を引き起こすものと考えられる。

本発明でいう「遊離破験」とは、層間化合物を形成している破験以外の付着疑験のことであり、この遊離破験は無影張性無鉛を水に分散させた状態で10分間程度保持した後にアルカリ海定に際しては、1~5%適度程度に類似すると海定操作を行い易い。

本発明の無影器性風船は、そこに含有される階間化合物を形成している碗酸以外の碗酸根(以下単に碗酸根という)に対してアルカリ金関の盤がモル比で1以上であることが必要であり、镀碗酸根の量及びアルカリ金属量の測定方法は次のようにして行われる。

即ち、熱能吸性風粉 lgr を100ml のメスフラスコに採り 50mlの脱イオン水を加え、10分間版とうした後、脱イオン水により100ml にメスアップし、雑紙で連過する。連液の一部を取り、塩化バリウムの水溶液を加えて破酸バリウムを

Imol/kg 以下となるまで洗浄を行わずにアルカリ金属化合物の水溶液と接触させると、原料風粉に含有されている各種元素が、風鉛の酸処処により酸処理液中に溶出し、アルカリ金属化合物の水溶液との接触により水砂になるとなるので発起こと、強過性が極めて逃くなるので好ましくない。

被洗净固形分の遊離酸量の測定は、水洗工程または連過工程から湿潤状態のケーキを採取し、吸引連過により脱水した後、その5gr を熱風循環式乾燥器中で105 ℃において 2 時間保持、乾燥した後、デシケーター中で冷却してから N/2 ~ N/10のアルカリ水溶液で減定することによって測定される。

本発明で使用されるアルカリ金属化合物は、 Na, Kの水酸化物、酸化物、炭酸塩、有機酸 塩から選ばれた1種またはそれ以上の組合せで ある。

本発明の熱膨張性風鉛は、熱膨張性風鉛に含 まれる遊離硫酸とアルカリ金属化合物との反応 により形成される塩を含有しているが、一部は 中和に使用した過剰の水酸化物、あるいは炭酸 塩などの形でアルカリ金属を含有していても良 い。層間化合物を形成している硫酸以外の硫酸 根に対するアルカリ金属のモル比が1未満では 黒釣中に残存する遊離破破により熱膨張性黒鉛 の酸性皮の改善が不十分となり、これを水性エ マルジョン特に抵加したときの技エマルジョン の安定性を維持できない。即ち本発明の熱膨災 性里的は、熱能器性里的の1重量知道度の水分 放波のDHが4.5 以上であることが望ましい。 例えば遊離硫酸をアルカリ金属塩水溶液で処理 する際、遊離院設に対するアルカリ企属のモル 比が2の場合、反応系の液のpHは緩ねpH7 となるが、乾燥後の熱膨張性黒鉛の1重量%濃 皮の水分散液のpHは4.5 程度となる。該熱膨

級性風鉛の p H が 4.5 より低い場合、水性エマルジョン製品、水性ラテックス製品に添加した時、これらのものの安定性阻害を改善する効果が低く、所望の効果が十分期待できない。

尚、p H の上限は特にないが、例えばp H が 12を超えるような場合は、過剰なアルカリ金属 を含むことになるので、通常p H 値として 4.5 ~11が好ましい範囲である。

本発明の熱能強性無鉛の1重量%適度の水分散液のpHは、初定すべき熱能強性無鉛1grを99grの脱イオン水に投入し、10分間操件した後、pH電極により創定される。尚、この制定に際して使用される脱イオン水はそれ自体のpHが5.5~7.0 の範囲になければならない。

本発明の熱能観性無鉛は、熱能観させた後、 従来公知の工業材料として用いられることはい うまでもないが、難燃化剤としても有用であり、 特に、ポリアクル酸、ポリ塩化ビニル等の合成 樹脂エマルジョンに添加したとき、そのエマル ジョンの安定性を扱うようなことがない。

型に、投資等の腐蝕を起こしにくいという利点 を有するものである。

[実施例]

以下本発明を実施例等により更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

尚、実施例中の「部」はすべて重量部である。 実施例1~4

〈熱膨張性黒鉛の製造〉

固定炭素分 90%、灰分 8 %であるカナダ産出の天然橋片状果鉛(粒度: 36メッシュ~ 80メッシュ) 400 部を 98% 硫酸 1500部、 60% 過酸化水素水 20部の混合液に 加えて、 30~ 35度で 15分間反応させた。 ついで 反応物に 1500部の 30% 硫酸を加えて 分択した後、 ガラス繊維遮紙(GA100)を用いて ヌッチェで吸引滤過し 残さを とりだした。 この滤過残さの 50部づつを 4 回に分け採り、それぞれを下記第1 数に示す量の水中に投入し、30秒間かき混ぜ洗浄した後、 再び吸引速過により残さを分離した。 4 種類の残さの各々から、

5gr をとり、これらを熱風循環式乾燥器で 105 で、2時間乾燥したものについてアルカリ濱定 しそれぞれの遊難破骸の含有量を測定した。

さらに上記の水洗後吸引強過した4種類の急
過段さの疑惑各40部を乾燥処理を施さずに、これに100 部の水と上記熱影弧性風鉛の固形分中の遊離硫酸の量に基づき、未乾燥の熱膨張風鉛の遊離硫酸の量を算出し、この遊離硫酸に対するアルカリ金属のモル比が2以上となるようにN/5 水酸化アルカリ水溶液を加えて10分間投作した後、ガラス機種遮抵 (GA100)を用いてメッチェで吸引滤過を行い、取り出した滤過段さを105 での熱風循環式乾燥器中で約90分乾燥し、4種類の熱膨張性風鉛を得た。

また、このようにして得られた熱膨張性風鉛について、別途、その1gr を100ml のメスフラスコに採り、50mlの脱イオン水を加えて、10分間張とうした後、脱イオン水により100ml にメスアップし、No.131線紙で濾過し、線液の一部を取り、塩化バリウムの水溶液を加えて硫酸バ

リウムを生成させ、吸光光度計により比例分析を行なって、破験根の量を測定した。 また、 終被の別の一部には塩酸を加えて常法に従い原子吸光分析によってアルカリ金属量を測定した。

水及び水酸化アルカリ水溶液の量、遊離硫酸の副定値、中和に用いたアルカリ金風水酸化物の種類、中和時遊離硫酸とアルカリ金属とのモル比、中和後の過過性、並びに得られた熱影張性黒鉛の硫酸根含量、アルカリ金属含量及びそのモル比を、まとめて第1枚に示した。

また、ここで得た熱影器性風鉛の1 重量%水分散液の p H 及びここで得た熱影器性風鉛 50 g r を直径 20 c s、深さ 4 c s のシャーレ中に入れて窒温で開放下で1 週間保存した後の p H の制定値を併せて第1 数に示す。

く水性塑料に対する添加試験)

実施例 1 ~ 4 で得た熱筋役性 風鉛を、市販の水性アクリル系 燃料の 固形分に対して 40% 添加し、 室温でホモミキサーを用いて高速収件を行い均一なスラリーを得た。 配合処方は第 2 表に

変態例1~4で供た熱態設性風鉛各3gr、水の.5grを良く慢性して直径70ga、容量100glの18-8ステンレスカップに入れその上部にステンレス製金額で作数です = 25gax × 50ga× 1.5gg の台上に中×長さ×壁は、さらにステンレスカップの上端を市販の家庭用ラップフィルムで買い100 でに保保はれたオーブン中に12時間は約15ga、テストピースの上級を支持するとの間隔は約15ga、テストピースの上級性風鉛とテストピースとは近接接触しない状態においた。

72時間後のテストピースの下面(熱膨張性料的との対向面)を目収観察し、試験結果は、++、+、±、一の4段階で表し、第3度に示した。評価の基準は次のとおりである。また試験は3回行った。

全属面が試験的とほぼ同等のもの '… -金属面に数個の点状の腐蚀、錆の見られるも の … ± 示した。

このものを窓温に放復して経時変化を調べた。 窓温で3日間放電し、そのときの状態を次の 2段階で表した。

- 1)スラリーをガラス棒で手動操作により提押したときの粘度、分散性が、は験開始時とほぼ 同等のもの…安定
- 2)スラリーが、ゲル状を呈しているもの…ゲル 化。

ゲル化しているものについては、ゲル化に至 るまでのおよその時間を示した。

この試験結果を第2表に示した。

第2表に示されるように、本発明の熱膨張性風 釣はアクリル系塗料に添加しても安定性を扱わ ないことが認められる。

〈金属面に対する腐蝕性試験〉

実施例 1 ~ 4 で得た熱膨張性風鉛を用いて、 100 ℃、72時間に於ける軟鋼製テストピースに よる腐蝕性試験を実施した。

試験方法は次の通りである。

金属面のほぼ 5 ~ 20%に、腐敗の退められる....+

金属面のほぼ全面に腐蚀、錆の認められるも の … + +

比较例1~3

〈熱膨張性黒鉛の製造〉

実施例1~4と同様にして黒鉛を処理して、中和を行わない例(比較例1)、アルカリ金属の代わりにアンモニアを用いて中和した例(比較例2)及び遊離酸の量が1mol/kg をこえた例(比較例3)について結果を第1次にまとめて示した。

(水性塑料に対する添加試験)

比較例1~2で得た熱膨吸性黒鉛を用いて、 実施例1~4と同様に試験を行った。また、ブランクテストとして熱膨張性黒鉛を添加しない で試験を行った。結果を第2次にまとめて示した。

〈金属面に対する腐蝕性試験〉

比較例1~2で得た熱能張性風鉛を用いて、

第1表 意影竖性風船の製造条件及び製品の住状

Ш		実服例1	XRM2	実施例3	发胎例4	HEREM 1	比较到2	HEREM 3
_	E ★ (65)	009	009	002	009	909	009	81
.9	木佳化7 ルカリ木造成 (語)	S	20	9	훌	:	2	22
- 4	进程程数(nol/lg) #1	0.21	0.23	0.85	0.22	0.22	0.23	1.15
ŧ	設値に数: アルカリ会員 (モル比)	1:2.0	1:1.8	1:3.9	1:4.0	;	1:4.2	1:4.2
:	アルカリの権項	KaOH	HOEN	KaOH	E	:	1712743	KaOil
2	中和後の建設性	. H N	掛百	拼	抽筒	£1H	BH.	¥.R
90	医位形的性(1)	0.29	0.29	1.16	0.31	:	į	1.4
e	Tルカリ金属合品(X)	0.075	91.0	0.87	0.42	i	.;	3.
*	質数扱: アルカリ金属 (モル比)	1:1:1	1:2.7	1:3.2	1:1.4	:	:	1:4.9
ŧ	の後回派の元	4.5	6.7	6.2	:	3.2	7.2	7.
	国一祖間後の別	£.5	6.7	8.2	1.1	7.	5.0	1.1
1	The second sections and the second section sections and the second sections are second sections and the second sections are second sections and the second sections are second sections as the second section		100]

注)41無応収性期的の图形分11kg に対する避難値間のモル数 は N/5アンモニア本を使用

第2後 水性燃料の安定性試験結果

	汽港(例1	米施門2	災能例3	実施例2 災施例3 実施例4	北校9 1	共数宜2	7377
佐村141	2032	202	2028	202	2022	20部	2088
MUNICIPAL	1	38	19	Ħ	388	200	:
安定性	安定	安定	新院	安定	ゲル化(1日後)	ゲル化(1日後)	安
全月2和	20.555	2088	20.88	2902	\$100	2058	麗
机加热性抗力	2.765	2.7邸	2.765	2.168	2.745	2.755	i
对记载	対応	安定	秋	¥	ゲル化(1時間後) ゲル化(3間後)	ゲル化(3両級)	数部

) #1: アクリル系水柱ニス塩料、アトム化学塩料料型 「アトム水柱ニス、クリアMo.1」 国际分31%をH-6.7 #2: アクリル系水柱ニス塩料、朝アサヒベン図 「水柱ニス」クリアタイプ 国际分34%をH-8.5

第3號金属圏の監験性

	実施例1	实施例2	米瓶房3	数据图4	HR#1	実施例2 実施例3 実施例4 比較例1 比較例2 ブランク	751.0
質問の程度 加1	ı	ŀ	ı	1	:	+	1
Ma 2	#	1	1	ı	+	+	1
AR.3	1	ı	ŀ	1	‡	+	l
(路合州宝) + ++	1	1	1	1	+	+	1

[発明の効果]

以上説明したように、本発明によって得られる無能恐性黒鉛はアルカリ金属によってpHがほぼ 4.5 以上に制御されているので、その経時変化が少なく、水性ペイントなど酸性物質により安定性を扱われやすい製品に直接添加できるという効用がある。

更に、ポリオレフィン等の成型加工時に加工 設備の腐蝕を引き起こしにくいことから有利に 使用できる。

特許出版人 日本化成株式会社代理人 弁理士 小 松 秀 岳代理人 弁理士 旭 宏